8990

Bibl. Jag.

III

Natanson WŁ

O postaci ogólnej równań termodynamicznych

(II tytuł: O równaniach ogólnych termodynamiki)

Rps 8990

I

[Warunki, którym już $dQ = \Sigma R dq$ musi czynić zadość, aby mógł istnieć czynnik całkujący]

Np. $X dx + Y dy + Z dz$

$$Z\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) + \dots \qquad = 0.$$

O postaci ogólnej równań termodynamicznych. –

(Sur l'aspect général des équations en Thermodynamique)

O równaniach ogólnych Termodynamiki.

Przez
Władysława Natansona.

1. Będziemy uważali w pracy niniejszej dowolny układ materyalny A, który ulega oddziaływaniu termodynamicznemu innych ciał materyalnych C', C'', ..., stanowiących jego otoczenie. Nie czyniąc żadnych zastrzeżeń co do temperatury układu A, lub temperatur jego pojedynczych części, co do ciał C założymy przeciwnie, że temperatura jest w każdem z nich jednostajna; temperatury bezwzględne tych ciał oznaczymy przez t', t'', ... Przypuścimy dalej, że stan układu A i ciał C zależy od wartości zmiennych niezależnych $p_1, p_2, \ldots, p_j, \ldots, p_m$, czyli parametrów, nie rozstrzygając, czy temperatury bezwzględne t', t'', ... należą do liczby zmiennych niezależnych p_j, czy też zostały obrane za funkcye tych zmiennych.

Przypuśćmy, że w nieskończenie małej przemianie termodynamicznej, odwracalnej lub nieodwracalnej, układ A wykonywa nazewnątrz pracę elementarną

1.
$$\delta W = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i ,$$

gdzie q_i są zmiennemi, których zmienność jest połączona z wykonywaniem pracy, zaś P_i, określone mocą samego założenia, są współczynnikami dynamicznemi układu, lub „siłami" termodynamicznemi w znaczeniu ogólnem. Współczynniki P_i oraz zmienne q_i są w przypadku ogólnym funkcyami parametrów p_j. Jakkolwiek zatem moglibyśmy zawsze wyrazić pracę elementarną δW pod postacią

2.
$$\delta W = \sum_{j=1}^{j=m} Q_j \, \delta p_j , \quad \text{gdzie} \quad Q_j = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} ,$$

okaże się przecież, iż odróżnienie zmiennych q_i od zmiennych niezależnych p_j może być użyteczne.

wówczas spółczynnik cieplny, a zatém np. $\underline{\mathcal{R}_m}$, jest ciepłem właściwém układu przy pozostałych parametrach stałych. (Ciepła właściwe)

Jeśli układ przybrał stan równowagi i trwa w równowadze, wszystkie spółczynniki $\underline{\mathcal{P}_i}$ i wszystkie spółczynniki $\underline{\mathcal{R}_i}$ muszą być równe określonym funkcyom parametrów termodynamicznych. Warunek ten wyrazimy za pomocą równań

$$
3.)\quad
\begin{aligned}
\mathcal{P}_1 &= \mathrm{P}_1(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\\
\mathcal{P}_2 &= \mathrm{P}_2(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\mathcal{P}_n &= \mathrm{P}_n(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)
\end{aligned}
$$

oraz

$$
4.)\quad
\begin{aligned}
\mathcal{R}_1 &= \mathrm{R}_1(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\\
\mathcal{R}_2 &= \mathrm{R}_2(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\mathcal{R}_n &= \mathrm{R}_n(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)
\end{aligned}
$$

lub, jak dla krótkości stale pisać będziemy,

$$3'.)\quad \mathcal{P}_i = \mathrm{P}_i(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\;;$$

$$4'.)\quad \mathcal{R}_i = \mathrm{R}_i(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n)\,.$$

Litery P i R są tu wszędzie znakami funkcyjnemi.

Oznaczymy jeszcze: energię wewnętrzną układu przez $\underline{\mathcal{U}}$, entropię układu przez $\underline{s}$.

2. Stosując do uważanego układu zasadę zachowania energii, otrzymamy

$$5.)\quad d\mathcal{U} = \sum_{i=1}^{i=n} (\mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i)\, dq_i \quad;$$

$$6.)\quad \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial q_i} = \mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i \quad;$$

$$7.)\quad \frac{\partial}{\partial q_j}(\mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i) = \frac{\partial}{\partial q_i}(\mathcal{R}_j - \mathcal{P}_j)\;,$$

gdzie zarówno i jak j jest którąkolwiek z pomiędzy liczb $1, 2, \ldots n$. Z równania ostatniego mamy

8.) $$\frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i} = \frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} .$$

Stosując następnie do układu zasadę użyteczności energii, czyli zasadę Carnota, otrzymamy

9.) $$ds = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{R_i}{t}\, dq_i \quad ;$$

10.) $$\frac{\partial s}{\partial q_i} = \frac{R_i}{t} \quad ;$$

11.) $$\frac{\partial}{\partial q_j}\left(\frac{R_i}{t}\right) = \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{R_j}{t}\right) .$$

Z równania (11.) otrzymujemy, ze względu na równanie (10), nowe równanie

12.) $$\frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\frac{\partial s}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} .$$

$R_i = t \frac{\partial s}{\partial q_i}$

$\frac{\partial t}{t}$

Łącząc równanie (12) z równaniem (8), znajdujemy

↑ ① 13.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} .$$

Równanie (13.) jest zatem wynikiem zastosowania do układu obu zasad Termodynamiki, pierwszej i drugiej. Przepisując je pod kształtem

↑ 13'.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} = \frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial t}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

$\frac{\partial s}{\partial q_i}\frac{\partial t}{\partial q_i} + s\,\partial^2 t + \frac{\partial P_i}{\partial q_j}$.

$-\frac{\partial s}{\partial q_i}$

i dodając z obu stron wyraz $+ s\frac{\partial^2 t}{\partial q_j \partial q_i}$, otrzymamy związek

14.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right) = \frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(s\frac{\partial t}{\partial q_j}\right) .$$ F.

Z drugiej strony jest rzeczą oczywistą, że możemy wprost napisać ~~równania~~ związek analogiczny

15.) $$-\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(t\frac{\partial s}{\partial q_i}\right) = -\frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(t\frac{\partial s}{\partial q_j}\right) ,$$

na mocy rozważania równań: (7.) oraz (10.).

Jeśli t zm. niezal., ani q_i ani q_j

$\left(\frac{\partial P_i}{\partial q_j}\right)_t = \frac{\partial P_j}{\partial q_i}$: Jeśli P_i rośnie wraz z q_j, to P_j wraz z q_i

Jeśli $t = q_i$

$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial s}{\partial q_j} = \frac{\partial P_j}{\partial t}$

Następnie, z uwagi na równania (12) można znaleźć [illegible] $\mathfrak{P}_i$ [illegible] zupełnie tak samo, jak na równania (13) [illegible] $\mathfrak{P}_i$, $\mathfrak{P}_j$, [illegible] wzoru (14),

16.
$$\frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right) = \frac{\partial \mathfrak{P}_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(s\frac{\partial t}{\partial q_j}\right)$$

Dla uzupełnienia naszej analizy, możemy napisać, w podobny sposób wzór 15,

17.)
$$-\frac{\partial \mathfrak{R}_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(t\frac{\partial s}{\partial q_i}\right) = -\frac{\partial \mathfrak{R}_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(t\frac{\partial s}{\partial q_j}\right);$$

Lecz ostatnie te równania jest [illegible] [illegible], każda z stron jest równa [illegible].

3. Z równania 14 wynika [illegible], [illegible] funkcya parametrów termodynamicznych

$$\mathcal{F}(q_1, q_2, \ldots q_n).$$

która ma tę własność, iż

18.)
$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial q_i} = -\mathfrak{P}_i - s\frac{\partial t}{\partial q_i}.$$

nazywamy ją funkcyą termodynamiczną $\mathcal{F}$. Ponieważ, iż [illegible] 2'),

19.)
$$\begin{aligned} d\mathcal{F} &= -\sum_{i=1}^{i=n}\left\{\mathfrak{P}_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right\} dq_i \\ &= \sum_{i=1}^{i=n}(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{P}_i)\, dq_i - \sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial ts}{\partial q_i}\, dq_i \\ &= d(U - ts). \end{aligned}$$

przeto za funkcyą $\mathcal{F}$ możemy obrać wyraz $U - ts$.

Zupełnie podobnie z równania (15) otrzymujemy

20)
$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = -\mathfrak{P}_i + t\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

a więc energia wewnętrzna U jest tu widocznie funkcyą termodynamiczną drugą, podobną do pierwszej $\mathcal{F}$. Na podobieństwo wzorów (18.) i (20.) otrzymamy wreszcie, z równań (16. i 17.),

21) $$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial q_i} = -P_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i} ;$$

22) $$\frac{\partial \Gamma}{\partial q_i} = -P_i + t\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

gdzie $\mathfrak{F}$ jest [illegible] termodynamiczną ts, zaś Γ jest [illegible].

4. Przypuśćmy [illegible] równania (3. [illegible]) [illegible] względem parametrów q, [illegible] jako [illegible] parametru t i [illegible] P, [illegible] za [illegible].

23) $$q_i = q_i(P_1, P_2, \ldots, P_n).$$

[illegible] nowe zmienne $P_1, P_2, \ldots P_n$, [illegible] funkcji [illegible] względem [illegible] względem P_j, [illegible]

24) $$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial f}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial q_i}{\partial P_j} = -\sum_{i=1}^{i=n}\left\{ P_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right\}\frac{\partial q_i}{\partial P_j}$$

$$= -\sum_{i=1}^{i=n} P_i\frac{\partial q_i}{\partial P_j} - s\frac{\partial t}{\partial P_j} .$$

[illegible]

25) $$\sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial P_j} = q_j ,$$

[illegible]

26) $$= -\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial P_i q_i}{\partial P_j} + q_j - s\frac{\partial t}{\partial P_j} .$$

Z tego wnosimy, że, [illegible] wyraz $f + \sum_1^n P_i q_i$, który oznaczymy przez Φ, za nową [illegible] termodynamiczną, odpowiadającą zmiennym $P_1, P_2, \ldots P_n$, [illegible] równaniu 18., mianowicie.

27) $$\frac{\partial \Phi}{\partial P_j} = q_j - s\frac{\partial t}{\partial P_j} .$$

Wyraz $\sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i$, którym różnią się funkcje termodynamiczne f i Φ, [illegible]

gdyby spełnione [illegible] równania [illegible] (przy [illegible] sumie) [illegible] tem [illegible],

Z równania 27 wynika natychmiast równanie [illegible]

28.) $$\frac{\partial q_j}{\partial \mathfrak{p}_i} - \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{p}_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{p}_j} = \frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{p}_j} - \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{p}_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{p}_i},$$

stojące do równania [illegible] (13) w tym samym [illegible] w jakim funkcya $\mathfrak{p}$ [illegible] do funkcyi F, a równanie (27) do (13).

[illegible] podobnie, uważając sobie funkcyę U jako funkcyę [illegible] otrzymamy przy pomocy [illegible] następująco:

29.) $$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{p}_j} = \sum_{i=1}^{n}\left(-\mathfrak{p}_i + t\frac{\partial s}{\partial q_i}\right)\frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{p}_j}$$
$$= -\sum_{i=1}^{n} \mathfrak{p}_i\frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{p}_j} + t\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{p}_j}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}_j}\sum_{i=1}^{n} \mathfrak{p}_i q_i + q_j + t\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{p}_j};$$

[illegible] funkcyę [illegible]

30.) $$U + \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{p}_i q_i = \Omega.$$

[illegible] U [illegible] funkcya $\mathfrak{p}$ [illegible] F [illegible]

31.) $$\frac{\partial\Omega}{\partial \mathfrak{p}_j} = q_j + t\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{p}_j}$$

[illegible] równania (30) [illegible] q_j [illegible] (F.)

Dla wyczerpania analogii utwórzmy funkcyę Γ, [illegible] następującą:

32.) $$F - \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{R}_i q_i = \Gamma;$$

otrzymamy natychmiast, biorąc wszędzie $\mathfrak{R}$ za nowe zmienne, w przypuszczeniu, że równania (4) rozwiązano względem parametrów q_i:

33.) $$\frac{\partial\Gamma}{\partial \mathfrak{R}_j} = -q_j + s\frac{\partial t}{\partial \mathfrak{R}_j}$$

a stąd wynika równanie [illegible]

34.) $$-\frac{\partial q_i}{\partial R_j} + \frac{\partial t}{\partial R_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial R_j} = -\frac{\partial q_j}{\partial R_i} + \frac{\partial t}{\partial R_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial R_i},$$

które odpowiada [illegible] do równania (12.) [lub, ściślej, do równania, które otrzymalibyśmy z (12) przez przestawienie wyrazów podobne jak w równaniu (13.)] i stosunku tym samym, w jakim równanie (9.) pozostaje do równania (13.)

Istotną rzeczy funkcyą nową termodynamiczną będzie

35. $$\Psi - \sum_{i=1}^{i=n} R_i q_i = \mathbf{Y},$$

gdzie Ψ jest, jak wiemy, [illegible] stałą. Otrzymamy, analogicznie do (31.),

36. $$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial R_j} = -q_j - t\frac{\partial s}{\partial R_j}.$$

5. Podzielmy teraz szereg całkowity dotychczasowych naszych parametrów

$$q_1, q_2, \ldots q_n$$

oraz również szereg całkowity sił uogólnionych dynamicznych

$$R_1, R_2, \ldots R_n$$

na dwa szeregi:

$$q_1, \ldots q_k;\; q_l, \ldots q_n$$
$$R_1, \ldots R_k;\; R_l, \ldots R_n;$$

i przyjmijmy, że tylko zmienne $q_1 \ldots q_k$ rugujemy, wprowadzając natomiast $R_1, \ldots R_k$ jako nowe zmienne. Wystawiamy sobie zatem obecnie wielkości

$$q_1, \ldots q_k;\; R_l, \ldots R_n \text{ --}$$

jako funkcye zmiennych niezależnych

$$R_1, \ldots R_k, q_l, \ldots q_n.$$

Pragnąc oznaczyć jeden (którykolwiek) z pomiędzy wskaźników 1, 2, … k, będziemy posługiwali się literą j; litera m odegra tęż samą rolę względem drugiego szeregu l, … n.

Miejsce dawniejszej funkcyi Φ zastąpi teraz inna a [illegible] pośrednia, mianowicie

37.) $$\Phi^{(k)} = F + \sum_{i=1}^{i=k} p_i q_i .$$

Można powiedzieć, że szereg funkcyj $\Phi^{(k)}$, jakie otrzymamy, nadając literze k wartości od 1 do $(n-1)$, stanowi przejście od funkcyi F do funkcyi Φ; albowiem funkcya Φ^{0} byłaby pierwszą, zaś $\Phi^{(n)}$ - drugą.

Z równania (37.) otrzymamy

38.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} + p_i \right) \frac{\partial q_i}{\partial p_j} + q_j \qquad (j = 1, 2, \ldots k)$$

$$= q_j - s \frac{\partial t}{\partial p_j} ,$$

równanie, [illegible] podobne do (27.); należy nie pominąć [illegible], że pochodne mają tu [illegible] inne niż poprzednio znaczenie. Gdzie zajdzie tego potrzeba, oznaczymy np. przez

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p_j} \right)_{qq} \quad \text{czy} \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p_j} \right)_{qp}$$

pochodną [illegible] względem zmiennej p_j przy dawniejszym, czy przy [illegible], układzie zmiennych niezależnych. Z równania (37.) otrzymujemy następnie

39.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial q_m} = \frac{\partial F}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} q_i \frac{\partial p_i}{\partial q_m} ; \quad (m = 1, \ldots n)$$

na mocy równań (18.) i (38.) wynika stąd

40.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} = -p_m - s\left(\frac{\partial t}{\partial q_m} \right)_{qq} + s \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial t}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial q_m}$$

$$= -p_m - s \left(\frac{\partial t}{\partial q_m} \right)_{qp} ,$$

równanie, znowu zewnętrznie podobne do równania (18.).

Z równań (38.) i (40.) wynika natychmiast ~~równanie~~ związek

41.) $$\frac{\partial p_m}{\partial p_j} + \frac{\partial t}{\partial q_m} \cdot \frac{\partial s}{\partial p_j} = - \frac{\partial q_j}{\partial q_m} + \frac{\partial t}{\partial p_j} \frac{\partial s}{\partial q_m} .$$

której postawmy obok równań (13') i (28). Dla lepszego uwydatnienia zachodzącego tu stosunku należy napisać, w tych ostatnich dwóch wzorach, m zamiast i.

Zupełnie podobnie postępując, [illegible] funkcyę

42 $$\Omega^k = U + \sum_{i=1}^{i=k} P_i q_i,$$

do której uwagi [illegible] do poprzednich, dotyczące Φ^k, [illegible] się będą. [illegible] rachunku, przytaczamy [illegible]:

43. $$\frac{\partial\Omega^k}{\partial P_j} = q_j + t\frac{\partial s}{\partial P_j}, \quad \text{gdzie } j = 1, 2, \ldots, k;$$

44 $$\frac{\partial\Omega^k}{\partial q_m} = -P_m + t\frac{\partial s}{\partial q_m}, \quad \text{gdzie } m = \ldots, n.$$

Równania te odpowiadają [illegible] (31) i (20).

[illegible] [illegible] się na równania (4) [illegible]

$$R_1, R_2, \ldots, R_k, q_{k+1}, \ldots, q_n$$

za zmienne [illegible], mielibyśmy nowe funkcye

45. $$\Gamma^k = S - \sum_{i=1}^{i=k} R_i q_i$$

46 $$\Upsilon^k = V - \sum_{i=1}^{i=k} R_i q_i,$$

dla których

47 $$\frac{\partial\Gamma^k}{\partial R_j} = -q_j + s\frac{\partial t}{\partial R_j} \qquad (j = 1, 2, \ldots, k)$$

48 $$\frac{\partial\Gamma^k}{\partial q_m} = R_m + s\frac{\partial t}{\partial q_m} \qquad (m = k+1, \ldots, n)$$

49. $$\frac{\partial\Upsilon^k}{\partial R_j} = -q_j - t\frac{\partial s}{\partial R_j} \qquad (j = 1, 2, \ldots, k)$$

50 $$\frac{\partial\Upsilon^k}{\partial q_m} = R_m - t\frac{\partial s}{\partial q_m} \qquad (m = k+1, \ldots, n)$$

Wyprowadzamy stąd [illegible] [illegible] [illegible]

51.) $$\frac{\partial \mathfrak{R}_m}{\partial \mathfrak{R}_j} + \frac{\partial t}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial s}{\partial \mathfrak{R}_j} = -\frac{\partial q_j}{\partial q_m} + \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{R}_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_m},$$

które pozostają [illegible] (12 (14) [illegible], w jaki równanie (41. było [illegible] 13) i (28.). —

6. Te [illegible] [illegible] kanonicznymi układu [illegible] [illegible] $q_1, q_2, \ldots q_n$ oraz t [illegible]

52) $$d\Pi = \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{P}_i\, dq_i + \mathfrak{P}_t\, dt$$

pracy [illegible] układ, [illegible] $\mathfrak{P}_i$ [illegible] w zastosowaniu [illegible] fizycznych, [illegible] Gdy [illegible] od zmiennych q_i, [illegible] $\mathfrak{P}_i$ uważać za niezależne, [illegible] od zmiennych t [illegible] q_i; [illegible] Podobna [illegible] przejścia od zmiennych q_i, t do zmiennych $\mathfrak{R}_i$, t.

[illegible] $q_1\ q_2 \ldots q_n$ [illegible], jak to było [illegible] do funkcyj [illegible] F oraz G równaniami

53.) $$\frac{\partial F}{\partial q_i} = -\mathfrak{P}_i \qquad \frac{\partial F}{\partial t} = -(\mathfrak{P}_t + s)$$

54. $$\frac{\partial G}{\partial q_i} = +\mathfrak{R}_i \qquad \frac{\partial G}{\partial t} = +(\mathfrak{R}_t + s)$$

z równań: (18.) i (21.) [illegible] 1, 2 [illegible] postaci [illegible]

55) $$\frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial t} = \frac{\partial(\mathfrak{P}_t + s)}{\partial q_i};$$

56) $$\frac{\partial \mathfrak{R}_i}{\partial t} = \frac{\partial(\mathfrak{R}_t + s)}{\partial q_i}.$$

Przechodząc do [illegible] $\mathfrak{P}_1\ \mathfrak{P}_2 \ldots \mathfrak{P}_n$, t [illegible] do funkcyj $\bar{F}$ oraz $\bar{G}$ [illegible]

oraz $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2 \ldots, \mathfrak{R}_n$, $\bar{t}$,

(38.), (40) oraz (47) i (4.), z których otrzymamy następujące [illegible] dla Φ, oraz Γ, jako [illegible] następujące:

57.
$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{P}_i} = q_i \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -(\mathfrak{P}_t + s).$$

58.
$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \mathfrak{R}_i} = -q_i \qquad \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = +(\mathfrak{R}_t + s).$$

Ztąd dalej wynikają związki:

59.
$$-\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (\mathfrak{P}_t + s)}{\partial \mathfrak{P}_i}$$

60.
$$-\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (\mathfrak{R}_t + s)}{\partial \mathfrak{R}_i}$$

Na drugi [illegible] $q_1, q_2, \ldots q_k$ [illegible] podczas [illegible] $\mathfrak{P}_1, \mathfrak{P}_2, \ldots$ zamiast zmiennych $q_1\, q_2 \ldots q_k\, s$ [illegible] $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \ldots$ oczywiście powinniśmy być [illegible] metodą [illegible] zmiany [illegible]!

Udamy się, nakoniec do funkcyj termodynamicznych $\mathfrak{U}$ oraz Ω; i otrzymamy z równań (39), (43) i (44) co następuje:

61.
$$\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial q_i} = \mathfrak{P}_i \qquad \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial s} = -(\mathfrak{P}_s - t)$$

62.
$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{P}_i} = +q_i \qquad \frac{\partial \Omega}{\partial s} = -(\mathfrak{P}_s - t),$$

Ztąd zaś wynikają związki

63.
$$\frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial s} = \frac{\partial (\mathfrak{P}_s - t)}{\partial q_i}$$

64.
$$-\frac{\partial q_i}{\partial s} = \frac{\partial (\mathfrak{P}_s - t)}{\partial \mathfrak{P}_i}.$$

7. Z powyższych równań i związków zasadniczych wyprowadzić można z łatwością szereg ciekawych wniosków, które stanowiłyby uogólnienie znanych wzorów Termodynamiki zwykłej; tak np. z równań (55) i (56) otrzymujemy równanie

65.) $$\frac{\partial R_t}{\partial q_i} = t\left\{ \frac{\partial^2 P_i}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 P_t}{\partial q_i\, \partial t} \right\},$$

rozlicznymi dobrze znanych praw, chociażby zależność (przy temperaturze stałej) ciepła właściwego przy objętości stałej od objętości, lub ciepła właściwego przy ciśnieniu stałem od ciśnienia; i t.d. Lecz [illegible] [illegible] [illegible] [illegible], abyśmy się tu niemi zajmowali.

Pragnąc utrzymania ciągłości w rozumowaniu powyższem, nie wspomnieliśmy zupełnie o długim szeregu badań nad analityczną postacią (czystej) termodynamiki, które już od [illegible] [illegible] [illegible] nad [illegible] [illegible]. Od czasu znakomitych, zasadniczych prac Rankine'a, Sir Williama Thomsona, lecz zwłaszcza R. Clausiusa, dwa prądy spostrzegamy w kształceniu praw termodynamiki czystej. Massieu przedewszystkiem (Comptes Rendus, LXIX, 1869; Mémoires des Savants étrangers, XXII, 1876) dał pobudkę do wprowadzenia funkcyj termodynamicznych, t.j. wielkości, których [illegible] jest zależna na mocy zasad termodynamiki. Jeśli ogólnie F jest funkcyą termodynamiczną, zaś $q_1 q_2$ są którekolwiek z pomiędzy [illegible] [illegible] parametrów termodynamicznych, wówczas [illegible] [illegible] termodynamiczne, może być tak [illegible]:

66.) $$\left(\frac{\partial^2}{\partial q_1\, \partial q_2} - \frac{\partial^2}{\partial q_2\, \partial q_1} \right) F = 0,$$

jak z poprzedzających artykułów widzimy. Jasną również jest rzeczą, że nadawanie równaniom podobnego kształtu sprowadza się do stosowania na szerszą skalę analitycznej metody ogólnej, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible], pierwotnej i zasadniczej metody w nauce termodynamiki.

Z funkcyj Massieu'a jedna, funkcya $U - ts$, oraz $U - ts + pv$ (gdzie p oznacza ciśnienie normalne, jednostajne, z objętością jednostki masy ciała badanego) i pierwsza jest tożsamą z funkcyą powyższą F, druga jest szczególnym przypadkiem funkcyj Φ. Gibbs następnie, w świetnych swych badaniach (Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, Vol. III, Part I; Vol. III, Part II) dodał, że funkcyj F [illegible], którą oznacza przez ψ, i do funkcyi $U - ts + pv$, którą oznacza przez ζ, trzecią funkcyą $U + pv$, którą oznacza przez χ (l.c., p.142). Ta ostatnia jest zatem [illegible] [illegible], [illegible] funkcyi Ω. Helmholtz roztrząsał własności funkcyj F oraz G, prz...

po raz pierwszy, jak się zdaje, w Termodynamice czystej [illegible] Thomsona [illegible] jest spółcześnie [illegible] [illegible] [illegible] w Termodynamice [illegible] [illegible] [illegible] równania termodynamiczne [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] $q_1, q_2 \ldots q_n$ [illegible][*] [illegible] [illegible] [illegible] funkcyi [illegible] [illegible] [illegible] te Duhema [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Sur les quations générales de la Thermodynamique (Annales Scientifiques de l'École Normale, tom VIII, [illegible] 1891; [illegible] [illegible] [illegible] tego [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

Drugi [illegible] w termodynamice [illegible] [illegible] [illegible][*] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] zasadach [illegible] [illegible] termodynamiki [illegible]. [illegible] [illegible] [illegible] Massieu, [illegible] [illegible] [illegible] Maxwell [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] umysłów [illegible] [illegible] [illegible] nadać czterem równaniom termodynamiki [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

67.
$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t \quad ; \quad 68. \quad -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t$$

69.
$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s \quad ; \quad 70. \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$$

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] 55, 59, 63, 64, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] termodynamiczne [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] usunięcie funkcyi ξ, Φ, U i J. [illegible] [illegible] [illegible]

---

[*] [illegible] [illegible] [illegible], [illegible] t jest temperaturą [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] $F(t)$ [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] przejrzystemi, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible] w pracy A. [illegible], [illegible] [illegible] [illegible], [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] de Physique, IIIme sér., XXII, [illegible] [illegible] jednak, że ciąg termodynamiki [illegible], [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] tylko [illegible] [illegible], [illegible] [illegible] [illegible]. Zresztą zauważmy, iż bezpośrednio [illegible], [illegible] się w zadaniach powyższych.

Pozostawiamy [illegible] naszą [illegible] odsyłając [illegible] do [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] 1890, oraz d. Wiedemanns Annalen, tom XLI, 1891, gdzie własności niektórych funkcji, [illegible] [illegible] [illegible] w [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] znajdziemy.

15

O równaniach ogólnych Termodynamiki.

przez

Władysława Natansona.

Będziemy (? [illegible] [illegible] [illegible])

1. Uważajmy, ~~pewien~~ układ materyalny A, składający się z dwu lub większej liczby ciał C', C'', ..., stanowiących jego części. Załóżmy przedewszystkiem, że w każdem z ciał C', C'' [illegible] temperatura jest jednostajna, bezwzględne temp. tych ciał oznaczmy przez t', t'' [illegible] Nie czyniąc zaś [illegible] założenia [illegible] względem temp. [illegible] lub [illegible] A, [illegible] [illegible] przez [illegible] [illegible]. Załóżmy dalej, że stan A, [illegible] q_1, q_2

[illegible]

[illegible] p_2

[illegible]

[illegible] p.

$$\sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \sum_{1}^{m} \frac{\partial s^{\varepsilon}}{\partial p_i}\, \delta p_i$$

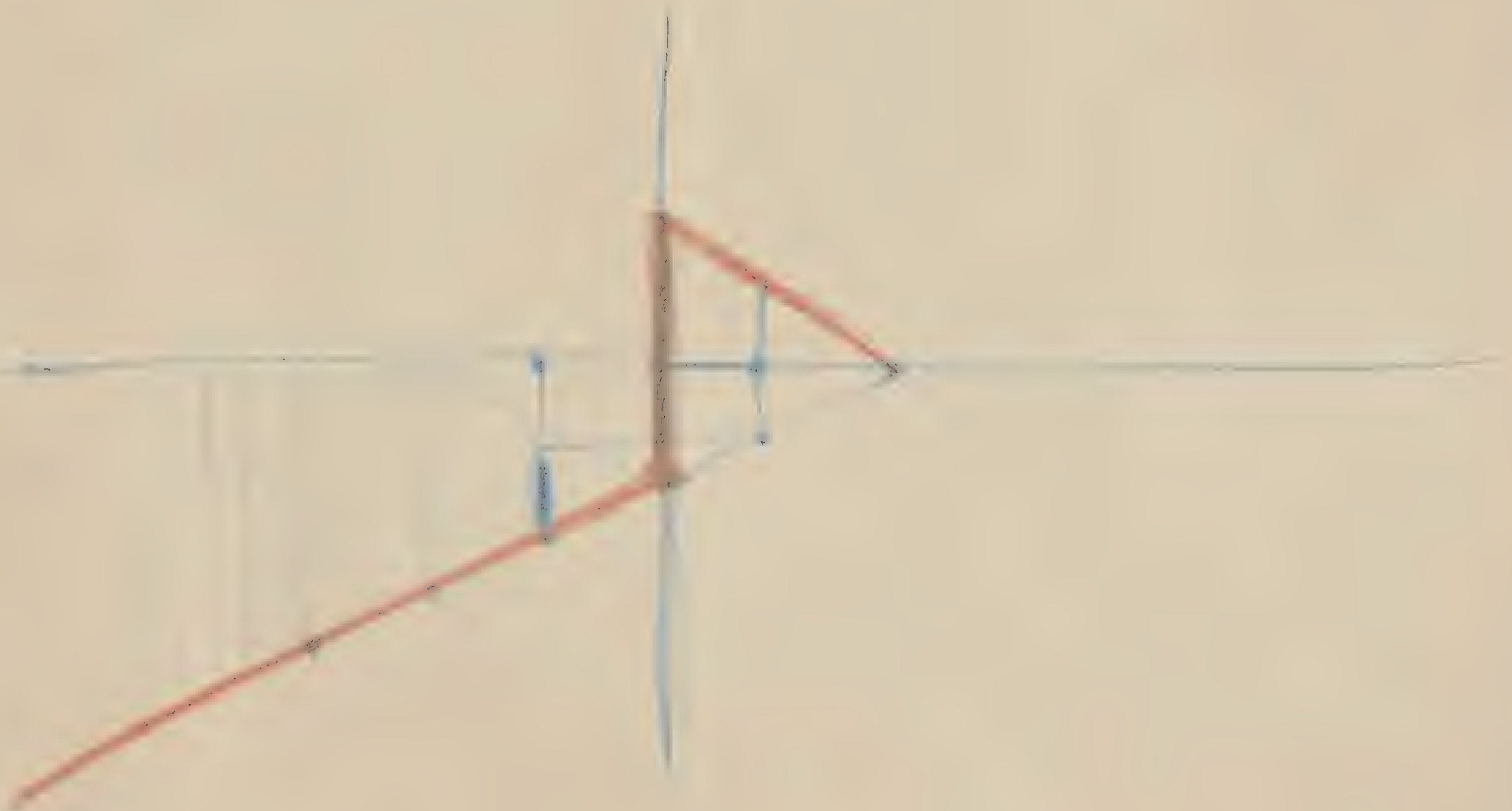
$$\sum_{1}^{m} \left\{ \sum_{\varepsilon} t^{\varepsilon} \frac{\partial s^{\varepsilon}}{\partial p} \right\} \delta p_i$$

$$\frac{\partial}{\partial p_i}$$

$$t' \frac{\partial s'}{\partial p_i} + t'' \frac{\partial s''}{\partial p_i} + \qquad (\qquad \frac{\partial}{\partial_i}\ \tfrac{i}{i} : t^{\varepsilon} s^{\varepsilon} \cdot i$$

$$s' \frac{\partial t'}{\partial p} + t'' \frac{\partial s''}{\partial p} \qquad)$$

$$\sum_{\varepsilon} s^{\varepsilon} \cdot \frac{\partial t^{\varepsilon}}{\partial p} \, \delta p_i .$$



W nieskończenie małej przemianie, przy której układ wykonywa nazewnątrz pracę dL, pobiera on z zewnątrz pewną ilość ciepła, którą mierzymy jednostkami pracy i wyrażamy przez:

3. $$dQ = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \, dq_i \;;$$

tem założeniem określamy spółczynniki cieplne układu: $\underline{R}_1, \underline{R}_2, \ldots, \underline{R}_n$. Wielkości, które nazywamy „ciepłem właściwem" oraz „ciepłem utajonem", stanowią widocznie przypadki szczególne pojęcia spółczynnika cieplnego.

2. Wyobraźmy sobie, że podczas nieskończenie małej przemiany układ pobiera ciepło tylko z jednego źródła, np. z ciała C, o temperaturze t. Taką przemianę nazywamy nieskończenie małą monotermiczną przemianą. Zjawisko skończone nazwiemy podobnież monotermicznem, jeśli ulegający mu układ pobiera ciepło, w całkowitym przebiegu zjawiska, tylko z jednego źródła, o temperaturze zawsze jednakowej. Pojęcie zjawiska monotermicznego jest pewnem uogólnieniem znanego pojęcia zjawiska izotermicznego.

Zasadę, którą odkrył jasno a wyraźnie Clausius, można streścić w założeniach i wnioskach poniższych jak następuje. Każde możliwe zjawisko ~~monotermiczne~~, nieodwracalne i kołowe czyni zadość nierówności

4. $$\int \frac{dQ}{t} = 0 \, .$$

gdzie całkowanie rozciąga się do całkowitego obiegu kołowego; każde możliwe zjawisko ~~monotermiczne~~, odwracalne i kołowe czyni zadość równaniu

5. $$\int \frac{dQ}{t} = 0$$

gdzie całkowanie rozumiane jest jak wprzódy.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

1. Przypuśćmy, że stan rozważanego układu termodynamicznego zależy od n [illegible]

$$(q_1, q_2, \dots q_n)$$

~~[illegible]~~ [illegible] niezależnych, czyli parametrów ~~[illegible]~~, i jest przez nie ~~[illegible]~~ Przypuśćmy także, że temperatura bezwzględna ~~jest jednakowa~~ w całym ~~układzie~~. Temperatura bezwzględna układu (którą oznaczymy przez t) może być jednym z parametrów q_i, może również być jedną z pomiędzy [illegible]; w [illegible] [illegible] [illegible] w tym [illegible]. [illegible]

Przypuśćmy wreszcie, że przemiany termodynamiczne, którym podlega układ, są odwracalne.

Wiadomo, że, jeżeli nieskończenie małej przemianie podlega układ, układ wykonywa zewnętrzną pracę

1)

$$d\Pi = \sum_{i=1}^{n} P_i \, dq_i$$

i pobiera z zewnątrz ilość ciepła

2)

$$dQ = \sum_{i=1}^{n} x_i \, dq_i ,$$

mierzoną w jednostkach pracy. Założeniem pierwszem określamy spółczynniki dynamiczne układu:

$$P_1, P_2, \dots, P_n .$$

które można nazywać też siłami termodynamicznemi; założeniem drugiem określamy tak zwane czynniki cieplne układu:

$$R_1, R_2, \dots, R_n .$$

Są funkcyami z pomiędzy parametrów $q_1 \dots q_n$ [illegible] temperaturą bezwzględną układu, odpowiedni

17 $$\delta Q^{\varepsilon} - t^{\varepsilon}\,\delta S^{(\varepsilon)} < 0$$, dla przemiany nieodwracalnej; i:

18 $$\delta Q^{\varepsilon} - t^{\varepsilon}\,\delta S^{\varepsilon} = 0$$, dla przemiany odwracalnej.

Dla całego układu otrzymamy

19. $$\delta Q - \sum t^{\varepsilon}\,\delta S^{(\varepsilon)} < 0$$, dla przemiany nieodwracalnej; i:

20. $$\delta Q - \sum t^{\varepsilon}\,\delta S^{\varepsilon} = 0$$, dla przemiany odwracalnej.

Moglibyśmy wprowadzić pewną temperaturę przeciętną t_0, określoną jak następuje:

21. $$t_0 \sum \delta S^{(\varepsilon)} = \sum t^{\varepsilon}\,\delta S^{\varepsilon} .$$

Moglibyśmy również zakładać, iż żadne z powyższych ciał C', C'', ... wreszcie C^{ε}, nie oddziaływa bezpośrednio na układ, lecz raczej, iż udzielają mu lub czerpią z niego ciepło za pośrednictwem ciała (ośrodka) $\underline{C}$ o temperaturze $\underline{t}$. Tą drogą poszedł Sir W. Thomson a za nim Tait w zadaniu o ruchliwości termodynamicznej, oraz Gouy w zadaniu analogicznem, lecz ogólniejszem, o energii użytecznej.

[illegible] $\sum_{1}^{n}$ [illegible] $- \sum$ [illegible]

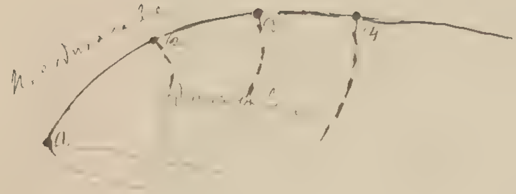
$dA' = dA -$ [illegible]

$dB' = dB - dE$

$dC' = dC -$ [illegible]

[illegible]

[illegible] points of [illegible]



$$\int_1^{(2)} \frac{dQ}{t} + S_1 - S_2 \leq 0$$

$$\int_1^{3} \frac{dQ}{t} + S_1 - S_3 \leq 0$$

$$\int_1^{4} \frac{dQ}{t} + S_1 - S_4 \leq 0.$$

$$U_2 - U_1 + W'_{12} + t(S_2 - S_1) \leq 0$$

$$U_2 - U_1 + \int_1^2 W + t(S_2 - S_1) \leq 0$$

~~$\Pi_{12} \leq 0.$~~ $\Pi = U - tS + W.$

$\Pi_2 - \Pi_1 \leq 0$ | $\Pi_3 - \Pi_1 \leq 0$

$\Pi_3 - \Pi_2 \leq 0$ | $\Pi_4 - \Pi_1 \leq 0$

$\Pi_4 - \Pi_3 \leq 0$

$$-\frac{\partial q_i}{\partial R_j} + \frac{\partial s}{\partial R_j}\frac{\partial t}{\partial R_i} = -\frac{\partial q_j}{\partial R_i} + \frac{\partial s}{\partial R_i}\frac{\partial t}{\partial R_j}$$

do [illegible] [illegible] [illegible] [illegible].

[illegible] [illegible] [illegible] + [illegible] − Π

1.) [illegible] Thomson [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

2.) $U = F - t\frac{\partial F}{\partial t}$ [illegible] $+ \ldots = -\frac{\partial}{\partial t}$

$\Omega = U + pv = \Phi - t\frac{\partial \Phi}{\partial t}$

$F = U - ts = U - s\frac{\partial U}{\partial s}$

$\Phi = U + pv - ts = \Omega - s\frac{\partial \Omega}{\partial s}$

U [illegible] $\frac{\partial F}{\partial t}$ [illegible]

Ω [illegible] $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$

$F = U - s\frac{\partial U}{\partial s}$

$\Phi = \Omega - s\frac{\partial \Omega}{\partial s}$

3. F potenc. [illegible]

Φ [illegible]

U [illegible] v

Ω [illegible]

stały!

3') Spec. [illegible] [illegible]

1') [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible]

4. $\frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} - t\frac{\partial s}{\partial q_i} + q_i \ldots$

$= \frac{\partial U}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial}{\partial q_i}$

5) Gdy każde [illegible] zastępuje przez [illegible]
[illegible] [illegible] [illegible] na ~~[illegible]~~ [illegible], [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

6) ~~[illegible]~~ $U = \text{const}$ ~~[illegible]~~ | $k = \frac{\Omega - U}{t}$

~~Dla czego $(U + pv)$ w 2 pierw. wzorze u Thoms.~~

7) ~~Zmniejszanie się potencyałów z czasem~~

t ~~jest wspólnym potencyałem.~~

8) Wyłożyć po porządku (na wzór Duhema) wszystkie równania termod. w hypotezie $q_1 \cdots q_n$

9) Czy Duhem, str 243—244 (Eq. gen.) nie uważa mojego brania k_i za zmienne niezależne?

10.) Dowieść Brauna twierdzenie

11.) Zob. co robi $(U + pv)$ u Gibbsa.

12) Adiabatyczne ~~[illegible]~~ cieczy—para

13) Adiab. [illegible] — [illegible]

$\varphi - \varphi$
φ
t

~~$\varphi - \varphi_0 =$ [illegible] $(t - t_0)$~~

~~$= \nu(t - t_0)$~~

$\varphi_2 - \varphi_1 = (\nu_2 - \nu_1)(t - t_0)$

$(\nu_2 - \nu_1)t -$ [illegible]